

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—122387

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑮日本分類

庁内整理番号

⑯公開 昭和54年(1979)9月21日

C 08 F 10/00

26(3) B 11

7446—4 J

C 08 F 4/62

1 0 1

26(3) A 272.114

7446—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ポリオレフィンの製造方法

⑰発明者 松浦一雄

川崎市中原区小杉町2—235

⑱特 願 昭53—29309

同 三好光治

⑲出 願 昭53(1978)3月16日

神奈川県中郡二宮町百合丘2—3

⑳発明者 松野光雄

2—10

川崎市中原区小杉町2—228

㉑出 願 人 日本石油株式会社

同 白石武市

東京都港区西新橋一丁目3番12

川崎市川崎区浜町2—21

号

同 黒田信行

㉒代 理 人 弁理士 川瀬良治 外1名

横浜市保土谷区岩井町338

明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

ポリオレフィンの製造方法

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

固体成分と有機金属化合物とを触媒としてオレフィンを重合または共重合する方法において、該固体成分が

(1) 酸化マグネシウムと三塩化アルミニウムを加熱反応させて得られる反応物

(2) ①一般式 $RCOOH$ で表わされる有機カルボン酸、②一般式 $RCOOM$ で表わされる有機カルボン酸金属塩、

③一般式 $RCOOR'$ で表わされるエステル、④一般式

$RCOR'$ で表わされるケトン、⑤一般式 ROH で表わさ

れるアルコール、⑥一般式 $R-O-R'$ で表わされるエ

ーテルおよび⑦一般式 $\left(\begin{array}{c} R'' \\ | \\ Si-O \\ | \\ R''' \end{array} \right)_n$ で表わされるシリコ

ーンからなる群より選ばれた1種または2種以上の化合

物(但し、前記各一般式において R および R' は炭化水素残基を示し、 R'' および R''' は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示す。

また M は周期律表第Ⅰ～Ⅲ族金属を示す)

および

(3) チタン化合物および/またはバナジウム化合物

を共粉砕することによって得られる物質であることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

3 [発 明 の 詳 細 な 説 明]

本発明は新規な重合触媒によるポリオレフィンの製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は(1)酸化マグネシウムと三塩化アルミニウムを加熱反応させて得られる反応物

(2) ①一般式 $RCOOH$ で表わされる有機カルボン酸、②一般式 $RCOOM$ で表わされる有機カルボン酸金属塩、③

一般式 $RCOOR'$ で表わされるエステル、④一般式 $RCOR'$ で表わされるケトン、⑤一般式 ROH で表わされるアルコール、⑥一般式 $R-O-R'$ で表わされるエーテルおよび⑦一般式 $\left(\begin{array}{c} R'' \\ | \\ Si-O \\ | \\ R''' \end{array} \right)_n$ で表わされるシリコンからなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物(但し、前記各一般式において R および R' は炭化水素残基を示し、 R'' および R''' は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を示す。また M は周期律表第I～III族金属を示す)

および

(3) チタン化合物および/またはバナジウム化合物を共粉砕して得られる固体成分と有機金属化合物を組み合わせて触媒として使用することによりオレフィンを重合または共重合させ、固体当りの重合体収量および遷移金属当りの重合体収量を著しく増加させ、その結果重合体中の

- 3 -

過剰によりある程度分子量分布を広げることが可能であるが実質的に満足できるまで分子量分布を広げることがこれまで不可能であつた。

また、特公昭47-11806号では、8価金属ハロゲン化合物と周期律表I～IV族金属の酸化物を焼成反応せしめることなく単に混合せしめ、芳香族化合物の存在下において、チタンおよび/またはバナジウム化合物を反応せしめて得られる固体触媒について述べられているが、芳香族化合物の存在しない条件下では高活性の固体触媒は得られておらず、生成重合体のかさ比重も小さく、かつ生成重合体の分子量分布については何ら言及されていない。

ここに本発明者らは広い分子量分布の、すなわちフローパラメーターの大きいポリオレフィンを与える高活性触媒について鋭意研究の結果、(1) 酸化マグネシウムと三塩化アルミニウムを加熱反応させて得られる反応物、

- 5 -

特開昭54-122387(2)
触媒残基を除去する工程を不要ならしめ、かつ生成重合体

のかさ比重を向上せしめ、更に生成重合体の分子量分布を広げ、熔融樹脂の流動特性を向上せしめることを特徴とするオレフィン重合方法に関するものである。

従来この種の技術分野においては、ハロゲン化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなどの無機マグネシウム固体を担体としてこれにチタン、またはバナジウムなどの遷移金属の化合物を担持させた触媒が数多く知られている(特公昭48-18050号、特公昭45-9548号その他)。しかしながらこれらの担体を用いて得られるポリオレフィンの分子量分布は比較的せまく実用上、射出成形などの分野では好ましい場合もあるが、押出成形、中空成形などの分野では成形物の表面にサメ肌が発生するなど表面状態が悪く実用上大きな欠点が生じる。もちろん上記の担体を使用した場合でも重合温度や共触媒の

- 4 -

(2) ①一般式 $RCOOH$ で表わされる有機カルボン酸、②一般式 $RCOOM$ で表わされる有機カルボン酸金属塩、③一般式 $RCOOR'$ で表わされるエステル、④一般式 $RCOR'$ で表わされるケトン、⑤一般式 ROH で表わされるアルコール、⑥一般式 $R-O-R'$ で表わされるエーテルおよび⑦一般式 $\left(\begin{array}{c} R'' \\ | \\ Si-O \\ | \\ R''' \end{array} \right)_n$ で表わされるシリコンからなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物(但し、前記一般式において R および R' は炭化水素残基を示し、 R'' および R''' は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を示す。また M は周期律表第I～III族金属を示す)

および(8) チタン化合物および/またはバナジウム化合物を共粉砕して得られる固体成分と有機金属化合物を触媒としオレフィンを重合または共重合させることにより、広い分子量分布を有する、すなわちフローパラメーターの大き

- 6 -

いポリオレフィンが触媒効率よくかつ、かさ比重の高い粉末状態で得られること、かかるポリオレフィンを用いることにより押し出し物の表面のすぐれた成形物が得られ、前記の実用上の技術課題を解決できることを見出し本発明を完成した。

なお広い分子量分布のポリオレフィンは次式で定義されるフローパラメーターが大きいことが特徴であり、以下本発明においてもフローパラメーターを用いて分子量分布の広さを表わすものとする。

$$\text{フローパラメーター} = \log$$

$$\left(\frac{\text{荷重 2.16 kg のときのメルトインデックス}}{\text{荷重 2.1 kg のときのメルトインデックス}} \right)$$

本発明において得られる触媒の構造は明らかではないが本発明の方法により、高活性でかつ分子量分布の広いポリオレフィンが得られかつ、そのかさ比重もきわめて大きい

- 7 -

①一般式 $RCOOH$ で表わされる有機カルボン酸、②一般式 $RCOOMe$ で表わされる有機カルボン酸金属塩、③一般式 $RCOOR'$ で表わされるエステル、④一般式 $RCOR'$ で表わされるケトン、⑤一般式 ROH で表わされるアルコール、⑥一般式 $R-O-R'$ で表わされるエーテルおよび⑦一般式 $\left(\begin{array}{c} R'' \\ | \\ Si-O \\ | \\ R''' \end{array} \right)_n$ で表わされるシリコンからなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物（但し、前記各一般式において R および R' は炭素数1～80の炭化水素残基を示し、 R'' および R''' は水素もしくは炭素数1～80のアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を示す。また Me は周期律表第I～III族金属を示す）が用いられる。これらの化合物の具体例としては次のようなものを例示することができる。

有機カルボン酸としては、炭素数4～24程度のものがよく、望ましくは炭素数8以上の長鎖の有機カルボン酸が

- 9 -

特開昭54-122387(3)

事実を驚くべきことと言わねばならない。

本発明において用いる酸化マグネシウムと三塩化アルミニウムとの反応比率は、 Al/Mg 原子比が0.8～5の範囲が用いられ、好ましくは0.5～2、さらに好ましくは0.6～1.5の範囲が望ましい。両者の反応条件としては、両者を焼成反応させる条件が用いられ、反応温度150℃～600℃、好ましくは200～500℃、最も好ましくは250℃～400℃の範囲が適当であり反応時間にはとくに制限はないが、通常1分～10時間の範囲で実施しうる。また、焼成反応の方法にもとくに制限はないが、固相で焼成反応せしめるのが便利である。使用する酸化マグネシウムの種類は特に制限はないができるだけOH基の含有量の少ないものが望ましい。

また本発明の固体成分を合成するために使用する成分(2)としては

- 8 -

望ましい。有機カルボン酸の代表的なものとしては、たとえば飽和、吉草酸、ピバリン酸、カプロン酸、カプリル酸、ヘプタン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ミリスチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ペヘン酸、テトラコサン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,14-テトラデカンジカルボン酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの各種有機カルボン酸類があげられる。

本発明において使用される周期律表第I～III族の金属の有機カルボン酸塩としては、前記の有機カルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウムなどの塩があげられる。また本発明において使用される有機カルボン酸エステルは、

- 10 -

前記の有機カルボン酸と炭素数1~80程度のアアルコールとのエステルであり、アルコールの具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ペンジルアルコール、ナフチルアルコール等があげられる。また炭素数8個以上の高級アルコールを用いる場合には、炭素数2~8の酢酸、プロピオン酸、アクリル酸等の有機カルボン酸とのエステルも本発明において使用することができる。

本発明において使用しうるその他のエステルの例として

-11-

イソプロピルアルコール、アリルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ペンジルアルコール、ナフチルアルコール、フェノール、クレゾール等があげられる。

本発明に用いるエーテル類の具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、イソアミルエーテル、アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、フェニルアリルエーテル、ベンゾフランなどがあげられる。

本発明において使用されるシリコンとは一般式 $\begin{array}{c} R'' \\ | \\ -Si- \\ | \\ R''' \end{array}$ (R'', R''' は水素アルキル基、アリール基、アルコキシ

-13-

特開昭54-122387(4)
は安息 酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、

安息香酸オクチルの如き安息香酸アルキル、*o*-メトキシ安息香酸エチル、*p*-メトキシ安息香酸エチル、*p*-エトキシ安息香酸ブチルの如きアルコキシ安息香酸エステル、*p*-トルイル酸メチル、*p*-トルイル酸エチル、*p*-エチル安息香酸エチルの如きアルキル安息香酸エステル、サリチル酸メチル、サリチル酸フェニル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル等の芳香族エステル類をあげることができる。

本発明に用いるケトン類の具体例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルフェニルケトン、エチルフェニルケトン、ジフェニルケトンなどをあげることができる。

本発明に用いるアルコールの具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、

-12-

基またはヒドロキシル基を示す)で表わされる線返し構造単位を持つ、鎖状あるいは環状のポリシロキサンである。ポリシロキサンの重合度は特に限定されないが通常25℃における粘度が数センチストークスのものから数十萬センチストークスのものが用いられる。具体的にはテトラメチルジシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、エチルヒドロポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、メチルエチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルペンジルポリシロキサン、ジエトキシポリシロキサン等を挙げることができる。

また本発明において、成分(2)は有機ハロゲン化物の1種または2種以上の混合物と併用した形で用いることも好

-14-

ましく採用される。

ここでいう有機ハロゲン化合物とは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等の一部分がハロゲンで置換されている化合物であり、具体的には塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromokクロロメタン、ジクロロジフルオロメタン、1-ブromo-2-クロロエタン、クロロエタン、1,2-ジブromo-1,1-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、ヘキサクロロエタン、ペンタクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1,2-ジクロロプロパン、1,8-ジクロロプロパン、2,2-ジクロロプロパン、1,1,1,2,2,8,8-ヘプタクロロ

-15-

本発明に使用されるチタン化合物はとくに限定はされないが4価のチタン化合物として、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、モノエトキシトリクロロチタン、ジエトキシジクロロチタン、トリエトキシモノクロロチタン、テトラエトキシチタン、モノイソプロポキシトリクロロチタン、ジイソプロポキシジクロロチタン、テトライソプロポキシチタン、四塩化ケイ素とチタンアルコキシドとの反応物およびこれらの混合物などがあげられる。

本発明に使用される3価のチタン化合物としてはとくに限定されず、四ハロゲン化チタンを水素、アルミニウム、チタンまたは有機金属化合物により還元して得られる各種の三ハロゲン化チタンがあげられ、また各種の4価のハロゲン化アルコキシチタンを有機金属化合物により還元して得られる化合物などがあげられる。

本発明に使用されるバナジウム化合物としては、四塩化

-17-

特開昭54-122387(5)

ロパン、1,1,2,2,8,8-ヘキサクロロプロパン、オクタクロロプロパン、1,1,2-トリクロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、2-クロロ-2-メチルプロパン、1,2-ジクロロブタン、1,8-ジクロロブタン、1,4-ジクロロブタン、2,2-ジクロロブタン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-クロロノナン、1-クロロデカン、ビニルクロリド、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、8-クロロ-1-プロペン、1,8-ジクロロプロペン、クロロブレン、オレイルクロリド、クロロベンゼン、クロロナフタリン、ベンジルクロリド、塩化ベンジリデン、クロロエチルベンゼン、スチレンジクロリド、 α -クロロクメン等を挙げることができる。

-16-

バナジウムのような四価のバナジウム化合物、オキシ三塩化バナジウム、オルソアルキルバナデートのような五価のバナジウム化合物、三塩化バナジウム、バナジウムトリエトキシドのような三価のバナジウム化合物等があげられる。

本発明をさらに効果的にするために、チタン化合物とバナジウム化合物を併用することも、しばしば行なわれる。このときのV/Tiモル比は2/1~0.01/1の範囲が好ましい。

本発明における(1)酸化マグネシウムと三塩化アルミニウムを加熱反応させて得られる反応物、

(8) ①一般式 $RCOOH$ で表わされる有機カルボン酸、②一般式 $RCOOMe$ で表わされる有機カルボン酸金属塩、③一般式 $RCOOR'$ で表わされるエステル、④一般式 $RCOR'$ で表わされるケトン、⑤一般式 ROH で表わされるアルコール、⑥一般式 $R-O-R'$ で表わされるエーテ

-18-

ルおよび一般式 $\left(\begin{array}{c} R'' \\ | \\ Si-O \\ | \\ R''' \end{array} \right)_n$ で表わされるシリコンからなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物(但し、前記各一般式においてRおよびR'は炭化水素残基を示し、R''およびR'''は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはヒドロキシル基を示す。またMは周期律表第I～III族金属を示す)および(8)チタン化合物および/またはバナジウム化合物の共粉砕法は、特に限定はされず、前記全成分を(1)、(2)および(8)を同時に共存させておいて行なつてもよいし、成分(1)と成分(2)を共粉砕し、しかる後成分(8)を加えさらに粉砕を行なつてもよいし、また成分(2)と成分(8)の反応物を成分(1)と共粉砕しても差し支えない。

成分(1)と成分(2)との混合割合は、特に限定されないが成分(2)の量が余り多すぎても重合性は低下する傾向にあるし、余り少なすぎても成分(2)の添加効率が望めず、成分(1):成

-19-

の一成分として知られている周期律表第I～IV族の有機金属化合物を使用できるがとくに有機アルミニウム化合物および有機亜鉛化合物が好ましい。具体的な例としては一般式 R_3Al 、 R_2AlX 、 $RAlX_2$ 、 R_3AlOR 、 $RAl(OR)X$ および $R_3Al_2X_3$ の有機アルミニウム化合物(ただしRは炭素数1～20のアルキル基またはアリール基、Xはハロゲン原子を示し、Rは同一でもまた異なつてもよい)または一般式 R_2Zn (ただしRは炭素数1～20のアルキル基であり二者同一でもまた異なつていてもよい)の有機亜鉛化合物で示されるものでトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチル亜鉛およびこれらの混合物等があげられる。

本発明において、有機金属化合物の使用量はとくに制限

-21-

特開昭54-122387(6)
分(2)重量比が1:0.5～1:0.01の範囲が好ましい。

また担持させる成分(8)のチタン化合物および/またはバナジウム化合物の量は生成固体中に含まれるチタンおよび/またはバナジウム量が0.5～10重量%の範囲内になるように調節するのが好ましく、バランスのよいチタンおよび/またはバナジウム当たりの活性、固体当たりの活性を得るためには1～8重量%の範囲がとくに望ましい。

共粉砕に用いる装置はとくに限定はされないが、通常ボールミル、振動ミル、ロッドミル、衝撃ミルなどが使用され、その粉砕方式に応じて粉砕温度、粉砕時間などの条件は当業者にとって容易に定められるものである。一般的には粉砕温度は0℃～200℃、好ましくは20℃～100℃であり、粉砕時間は0.5～50時間、好ましくは1～80時間である。

本発明に用いる有機金属化合物としては、チグラ-触媒

-20-

されないが通常遷移金属化合物に対して0.1～1000モル倍使用することができる。

本発明の触媒を使用するオレフィンの重合反応は通常のチグラ-型触媒によるオレフィン重合反応と同様に行われる。すなわち反応はすべて実質的に酸素、水などを絶つた状態で行われる。オレフィンの重合条件は温度は20ないし120℃、好ましくは50ないし100℃であり、圧力は常圧ないし70kg/cm²・G、好ましくは2ないし60kg/cm²・Gである。分子量の調節は重合温度、触媒のモル比などの重合条件を変えることによつてもある程度調節できるが、重合系中に水素を添加することにより効果的に行われる。もちろん、本発明の触媒を用いて、水素濃度、重合温度など重合条件の異なつた2段階ないしそれ以上の多段階の重合反応も何ら支障なく実施できる。

本発明の方法はチグラ-触媒で重合できるすべてのオレ

-22-

フィンの重合に適用可能であり、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン類の単独重合およびエチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン、プロピレンと1-ブテンの共重合などに好適に使用される。また、ポリオレフィンの改質を目的とする場合のジエンとの共重合、例えばエチレンとブタジエン、エチレンと1,4-ヘキサジエンなどの共重合も好ましく行われる。

以下に実施例をのべるが、これらは本発明を実施するため説明用のものであつて本発明はこれらに制限されるものではない。

実施例 1

(a) 触媒合成

酸化マグネシウム40gと三塩化アルミニウム18.8gとを800℃で4時間反応させて得られる反応物10gおよびイソアミルエーテル0.8g、ジメチルポリシロキサン

-23-

重合を行なつた。重合終了後重合体スラリーをビーカーに移し、ヘキサンを減圧除去し、メルトインテックス0.80、かさ比重0.81、フローパラメーター1.71の白色ポリエチレン10.5gを得た。触媒活性は2.540gポリエチレン/g固体・hr・ C_2H_4 圧、63.500gポリエチレン/g $Ti \cdot hr \cdot C_2H_4$ 圧であり、分子量分布が広く、かつかさ比重が高く、ポリマー粉末性状が良好なポリエチレンがきわめて高活性に得られた。また本触媒を用い、200ℓの連続重合反応器を使用して5日間の連続重合を行なつたが運転には何ら支障はなかつた。

比較例 1

実施例1において、担体として酸化マグネシウムと三塩化アルミニウムの反応物のみを10.6g使用して実施例1と同様の方法で触媒を合成し同様の方法で重合を行なつたところメルトインテックス0.75、かさ比重0.18、フロ

-25-

特開昭54-122387(7)
(粘度100センチストークス)0.8g、四塩化チタン

2.0gを $\frac{1}{2}$ インチ直径を有するステンレス製スチールボールが25個入つた内容積400mlのステンレススチール製ポットに入れ、窒素雰囲気下、室温で16時間ボールミリングを行なつた。ボールミリング後得られた固体粉末1gには40ppmのチタンが含まれていた。

(b) 重 合

2ℓのステンレススチール製撹拌機付きオートクレーブを窒素置換しヘキサン1000mlを入れ、トリエチルアルミニウム1ミリモルおよび前記の固体粉末10ppmを加え撹拌しながら85℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は1.7kg/cm²・Gになるが水を全圧が5.85kg/cm²・Gになるまで張り込み、ついでエチレンを全圧が10kg/cm²・Gになるまで張り込んで重合を開始した。全圧が10kg/cm²・Gになるようにエチレンを連続的に導入し1時間

-24-

ーパラメーター1.72の白色ポリエチレン6.8gが得られた。触媒活性は1.650gポリエチレン/g固体・hr・ C_2H_4 圧、41.250gポリエチレン/g $Ti \cdot hr \cdot C_2H_4$ 圧であつた。かさ比重は実施例1と比較してきわめて小さく、またフローパラメーターも小さく分子量分布はせまかつた。また、本触媒を用いて、200ℓの連続重合反応器を使用して連続重合を行なつたが、粗大粒子の生成、リアクター内付着などにより運転開始後9hrで運転を中止せざるを得なかつた。

実施例 2

実施例1において、イソアミルエーテルの代わりにステアリン酸アルミニウム0.8gをまたジメチルポリシロキサンの代わりにベンゾフェノン0.8gを使用したことを除いては実施例1と同様の方法で触媒を合成したところ固体1g当たり40ppmのチタンを含有する触媒が得られた。

-26-

該触媒 10 ㊦を用いて実施例 1 と同様の方法で重合を行なつたところ、メルトインデックス 0.75、かさ比重 0.80、フローパラメーター 1.74 の白色ポリエチレン 97 g が得られた。

活性は 2.880 g ポリエチレン / g 固体・hr・圧、58.800 g ポリエチレン / g Ti・hr・圧であり、かさ比重が高くポリマー粉末性状が良好でかつ分子量分布の広いポリエチレンがきわめて高活性に得られた。

実施例 8

実施例 1 において、ジメチルポリシロキサン の代わりにステアリン酸 0.8 g を使用したことを除いては実施例 1 と同様の方法で触媒を合成したところ固体 1 g 当り 88 ㊦のチタンを含有した触媒が得られた。

該触媒 10 ㊦を使用し実施例 1 と同様の方法で重合を行なつたところメルトインデックス 0.91、かさ比重 0.29、

—27—

フローパラメーター 1.74 の白色ポリエチレン 97 g が得られた。

実施例 5

実施例 3 においてイソアミルエーテル 0.3 g およびステアリン酸 0.3 g の代わりに、イソアミルエーテル 0.3 g ステアリン酸 0.3 g および 1,2-ジクロロエタン 0.3 g を使用したことを除いては実施例 3 と同様の方法で触媒を合成したところ固体 1 g 当り 39 ㊦のチタンを含有した触媒が得られた。

該触媒 10 ㊦を使用し実施例 1 と同様の方法で重合を行なつたところメルトインデックス 0.97、かさ比重 0.30、フローパラメーター 1.69 の白色ポリエチレン 107 g が得られた。活性は 2.570 g ポリエチレン / g 固体・hr・圧、65.900 g ポリエチレン / g Ti・hr・圧であり、かさ比重が高くかつ分子量分布の広いポリエチレンがきわめ

—29—

フローパラメーター 1.70 の白色ポリエチレン 100 g が

得られた。活性は 2.400 g ポリエチレン / g 固体・hr・圧、63.200 g ポリエチレン / g Ti・hr・圧であり、かさ比重が高くかつ分子量分布の広いポリエチレンがきわめて高活性に得られた。また本触媒を用いて、200 ㊦の連続重合反応器を使用して 5 日間の連続重合を行なつたが運転には何の支障もなかつた。

実施例 4

実施例 8 においてイソアミルエーテルおよびステアリン酸のかわりにステアリルアルコール 0.6 g を使用したことを除いては実施例 8 と同様の方法で触媒を合成し、実施例 1 と同様の方法で重合を行なつたところメルトインデックス 0.95、かさ比重 0.28、フローパラメーター 1.74 の白色ポリエチレン 100 g が得られた。活性は 2.420 g ポリエチレン / g 固体・hr・圧、60.600 g ポリエチレ

—28—

て高活性に得られた。

実施例 6

実施例 5 においてイソアミルエーテルの代わりに、オルト酢酸エチル 0.6 g を使用したことを除いては実施例 5 と同様の方法で触媒を合成し該触媒を用いて実施例 1 と同様の方法で重合を行なつたところメルトインデックス 0.87、かさ比重 0.30、フローパラメーター 1.71 の白色ポリエチレン 102 g が得られた。活性は 2.450 g ポリマー / g 固体・hr・圧、61.200 g ポリマー / g Ti・hr・圧であり、かさ比重が高く、かつ分子量分布の広いポリエチレンがきわめて高活性に得られた。

実施例 7

実施例 1 で得られた固体粉末を使用し、実施例 1 と同様の方法でヘキサン 1000 ㊦、トリエチルアルミニウム 1 ミリモルおよび上記の固体粉末 10 ㊦をオートクレーブに

—30—

入れ、85℃に昇温した。ついで水を全圧が5.85kg/cm²・Gになるまで圧入したのちプロピレンを2モル%含有するエチレン-プロピレンガスを供給し、オートクレーブの圧力を10kg/cm²・Gに保持するようにして1時間重合を行ない、炭素原子1000個当り5.1個のメチル基を持つたメルトインデックス0.87、かさ比重0.29、フローパラメーター1.70の白色ポリマー112gを得た。触媒活性は2.710gポリマー/g固体・hr・C₂H₄・圧、67.800gポリマー/g Ti・hr・C₂H₄・圧であり、かさ比重が高く分子量分布の広いポリマーが高活性に得られた。

特許出願人 日本石油株式会社

代理人 弁理士 川 瀬 良 治

同 弁理士 吉 野 孝 親